

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000195517
PUBLICATION DATE : 14-07-00

APPLICATION DATE : 28-12-98
APPLICATION NUMBER : 10372470

APPLICANT : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD;

INVENTOR : KITANO SHINYA;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : LITHIUM SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent dissolution of Co from LiCoO_2 particles.

SOLUTION: This battery comprises a positive electrode, a negative electrode and a nonaqueous electrolyte, and uses, as a positive electrode active material, lithium-cobalt composite oxide ($\text{LiCo}_{1-x}\text{MxO}_y$) particles on each surface of which a lithium-nickel-cobalt composite oxide ($\text{LiNi}_{1-x-y}\text{CoxMyOz}$) is formed as coating.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-195517

(P2000-195517A)

(43) 公開日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M	4/58	H 0 1 M	5 H 0 0 3
	4/02		C 5 H 0 1 4
	10/40		Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-372470

(22) 出願日 平成10年12月28日 (1998.12.28)

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1 番地

(72) 発明者 北野 真也

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地
日本電池株式会社内

(74) 代理人 100090608

弁理士 河▲崎▼ 眞樹

Fターム(参考) 5H003 AA04 BB05 BC01 BC05 BX03

5H014 AA02 CC01 EE10 HH01

5H029 AJ00 AJ05 AK03 AL06 AM01

AM02 AM03 AM07 CJ22 DJ12

DJ16 HJ01

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 LiCoO_2 粒子からの Co の溶出を防ぐ。

【解決手段】 正極と、負極と、非水電解液を有してなるリチウム二次電池であって、リチウム-ニッケルコバルト複合酸化物 ($\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$) が皮膜として表面に形成されたりチウム-コバルト複合酸化物 ($\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$) 粒子を正極活物質として用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、非水電解液を有してなるリチウム二次電池であって、前記正極が、表面にリチウム-ニッケル複合酸化物またはリチウム-ニッケルコバルト複合酸化物の皮膜が形成されたリチウム-コバルト複合酸化物粒子を正極活物質として含んでなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 正極と、負極と、非水電解液を有してなるリチウム二次電池であって、前記正極が、表面にリチウム-ニッケルコバルト複合酸化物の皮膜が形成されたリチウム-コバルト複合酸化物粒子を正極活物質として含んでなり、前記リチウム-ニッケルコバルト複合酸化物中のニッケル元素に対するコバルト元素の割合 p が、 $0 < p \leq 3/7$ であることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、リチウム-コバルト複合酸化物粒子を正極活物質とするリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池は、高出力、高エネルギー密度電池として、例えば、ノート型パソコン、携帯電話等様々な機器に利用されると共に、電気自動車、人工衛星等、新たな用途に向けた改良が日々加えられている注目される電池である。現在実用化されているリチウム二次電池の代表的な構成は、負極に炭素材料、正極にリチウム-コバルト複合酸化物 (LiCoO_2)、電解質にエチレンカーボネート系の電解液を用いるというものであり、ここで用いられているリチウム含有コバルト酸化物は、高価で資源的にも多くはないという欠点を有してはいるものの、現存する正極材料の中では最も実用価値の高いものである。これは、例えば、 LiCoO_2 よりも理論エネルギー密度が大きい点で期待されているリチウム-ニッケル複合酸化物 (LiNiO_2) が、その合成が難しくまた充電状態で不安定であるのに対し、 LiCoO_2 は、その合成が容易でありまた充電状態においても比較的安定しているためであり、また、 LiCoO_2 に比べ資源的に豊富であり価格も安くできる点で期待されているリチウム-マンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4) が、そのくり返し利用特性が悪いのに対し、 LiCoO_2 のくり返し利用特性が良いためであり、また、 LiNiO_2 の欠点を改善するために開発されたリチウム-ニッケルコバルト複合酸化物 ($\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$) といったようなものも、未だ十分にその特性が改善されておらず、 LiCoO_2 に取って代わる程の材料がこれまでのところ開発されていないためである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、 Li

CoO_2 は現存する正極材料の中では最も実用価値の高い材料ではあるが、その実使用における性能にはまだまだ改善すべき余地を残している。その一つに、くり返し使用後や高温での使用後の正極容量の減少という問題がある。

【0004】すなわち、 LiCoO_2 を正極活物質とするリチウム二次電池は、長期間の使用によりその電池容量が低下し、また、 60°C といった高温状態での使用によりその電池容量が低下する。この容量低下には、様々な要因が関係しているのであるが、その一つの要因として正極の可逆容量の低下がある。

【0005】そこで、この正極可逆容量の低下の原因を調べるために、容量の低下した電池の電解液成分および負極成分を分析したところ、電解液中にコバルトが溶解して負極上に Co が析出していることが分かり、これまでに考えられていた充電放電のくり返しに伴う LiCoO_2 の膨張・収縮による LiCoO_2 粒子間の接触状態のゆるみ等による正極導電性の低下に加え、 Co の溶出による LiCoO_2 粒子そのものの変性が容量低下の原因となっていることがわかった。

【0006】以上に鑑み、本発明は、 LiCoO_2 粒子からの Co の溶出を防ぐことによって正極可逆容量の低下を防ぎ、これによって LiCoO_2 を正極活物質とするリチウム二次電池の寿命性能を向上させることのできるリチウム二次電池を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電池は、正極と、負極と、非水電解液を有してなるリチウム二次電池であって、前記正極が、表面にリチウム-ニッケルコバルト複合酸化物の皮膜が形成されたリチウム-コバルト複合酸化物粒子を正極活物質として含んでなることを特徴とするものである。

【0008】リチウム-ニッケルコバルト複合酸化物は、リチウム-コバルト複合酸化物に比べて非水電解液への溶解反応が生じ難く、リチウム-コバルト複合酸化物粒子表面に皮膜として形成されることによってリチウム-コバルト複合酸化物中の Co の溶解が防がれ、また、リチウム-ニッケルコバルト複合酸化物自身も活物質として作用するため正極の容量密度を低下させることもない。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明は、電解液に対して安定で、かつそれ自身も活物質として作用するリチウム-ニッケルコバルト複合酸化物をリチウム-コバルト複合酸化物粒子表面に皮膜として形成し、これによってリチウム-コバルト複合酸化物粒子からの Co の溶出を防ぐと共に、皮膜形成による容量低下も防ごうというものである。リチウム-コバルト複合酸化物は、一般式 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ で表されるものを含み、 x が0でない場

合も、基本的には LiCoO_2 で表わされるリチウム-コバルト複合酸化物と同じ構造を有するものであって、その性能を向上させるための種々の添加物元素Mが加えられたものである。Mとしては、例えば、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Al, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Bi, B, Mg, Si, Ce, Sn, Zr, Sb, Nb, Ru, Pb, Hf, Ta, La, Pr, Nd, Y から選ばれる少なくとも1種の元素を用いることができ、その量は、 $x < 0.25$ となるのが好ましい。また、yの値はほぼ2であるが、結晶の状態によりこの値の前後で変化し、 $1.8 \leq y < 2.3$ となるのが好ましい。リチウム-ニッケルコバルト複合酸化物は、一般式 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ で表わされるものを含み、yが0でない場合も、基本的には $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ で表わされるリチウム-ニッケルコバルト複合酸化物と同じ構造を有するものであって、その性能を向上させるための種々の添加物元素Mが加えられたものである。Mとしては、例えば、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Al, Cu, Zn, Mo, Bi, B, Mg, Si, Zr, Nb, Ru, Ta, Naから選ばれる少なくとも1種の元素を用いることができ、その量は、 $y < 0.25$ となるのが好ましい。また、zの値はほぼ2であるが、結晶の状態によりこの値の前後で変化し、 $1.8 \leq z < 2.3$ となるのが好ましい。

【0010】リチウム-ニッケルコバルト複合酸化物皮膜は、いわゆる溶出防止層の役割をするものであるから、厚く形成する必要はなく、また、できるだけCoの溶出を少なくするために、コバルトの量はニッケルの量よりも少なくする必要があり、より好ましくはニッケル元素に対するコバルト元素の割合pが、 $p \leq 3/7$ となるようにするのが良い。また、コバルト元素の含有量を0としても皮膜としての効果はあるが、リチウム-ニッケルコバルト複合酸化物皮膜のサイクル特性と容量密度を良好に保つために、コバルト元素は含ませるのが良い。すなわち、上記一般式 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ において、 $0 < x < (0.5 - y/2)$ とするのが良く、さらには、 $x/(1-x-y) \leq 3/7$ とするのが良い。

【0011】皮膜は、リチウム-コバルト複合酸化物粒子表面に部分的に形成されているだけでも、その度合に応じた効果があるが、表面全体を覆うように形成されているのが良い。また、皮膜の組成的構造は、単一組成構造である必要はなく、活物質粒子表面にかけて徐々に組成が変化しているような傾斜組成構造を有するものでも良い。充放電サイクルのくり返しに伴う格子間隔の変動によるリチウム-コバルト複合酸化物粒子とリチウム-ニッケルコバルト複合酸化物皮膜との界面の歪みによる活物質粒子の破壊の抑制を考慮する場合、傾斜組成構造の方が好ましく、この場合には、リチウム-コバルト複合酸化物粒子界面から活物質粒子表面に向かって徐々に

ニッケルの含有量が増加してゆき、活物質粒子表面の組成が上記リチウム-ニッケルコバルト複合酸化物の組成となっているようにするのが良い。

【0012】そして、表面がリチウム-ニッケルコバルト複合酸化物で覆われたリチウム-コバルト複合酸化物粒子の製造は、例えば、リチウム-コバルト複合酸化物粉末を酸化ニッケル粉末等のニッケル含有化合物粉末と水酸化リチウム粉末等のリチウム含有化合物粉末とを混合した後これを焼成する方法、水酸化コバルト粒子表面に水酸化ニッケルを析出させ、これをリチウム含有化合物とともに焼成する方法、リチウム-コバルト複合酸化物粒子の表面をリチウム-ニッケルコバルト複合酸化物微粒子で覆った後これを焼成する方法等によって行うことができる。本発明のリチウム二次電池は、上記の正極活物質を用いて作製される正極と負極と非水電解液とから構成される。

【0013】正極は、例えば、上記正極活物質にアセチレンブラックやグラファイト等の導電剤とポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等の結着剤を混合して活物質合剤とし、これをペースト状にしてアルミニウム箔等の電極基体に塗布、乾燥させることによって作製することができる。負極は、金属リチウムやリチウム合金、リチウムの吸蔵・放出が可能な黒鉛、人造黒鉛、低結晶性炭素材料、または金属酸化物など種々のものを活物質として用いることができ、例えば、これらを上記正極同様、結着剤を用いて電極基体に塗布、乾燥させることによって作製することができる。

【0014】非水電解液は、通常の液体状のものでもゲル状のものでもよく、溶媒としては例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシドなどの高誘電率溶媒にジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの低粘度溶媒を混合したものを用いることができる。

【0015】また、電解質塩としては、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ (但し、nは各独立して1,2,3,または4)などのリチウム塩を用いることができる。特に、 LiPF_6 および $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ は、安全性が高くかつ溶解させた電解質のイオン導電率が高いという点で、特に好ましい。

【0016】そして、例えば、上記のようにして作製される正極シートと負極シートとが、例えばポリエチレン製の微多孔膜よりなるセパレータを介して巻回され、これが電池容器に挿入された後非電解液が注入され、電池容器が封口されて電池が作製される。正極、負極の電極基体がそれぞれ電池容器に設けられた正極端子及び負極端子に接続され、ここから電流の出し入れが行われる。

【0017】

【実施例】(実施例1) 炭酸リチウム (Li_2CO_3) 粉末と炭酸コバルト (CoCO_3) 粉末とを $\text{Li}/\text{Co} = 1$ となるように混合した後、これを空气中 900°C で5時間焼成し、これを粉砕することによって平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ の LiCoO_2 粒子を得た。次いで、硝酸ニッケル ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) と硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の混合水溶液 ($\text{Ni}/\text{Co} = 4$ となるような割合で混合したもの) 中に水酸化ナトリウム水溶液 (1mol/l) を過剰添加し、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ の水酸化ニッケルコバルト ($\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$) の沈殿物を得た。こうして得られた LiCoO_2 粒子と $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 粉末と Li_2CO_3 粉末とを、 LiCoO_2 の Co に対する $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ の $\text{Ni} + \text{Co}$ のモル比が $2/8$ となるように混合し、 LiCoO_2 粒子表面を $\text{NiCo}(\text{OH})_2$ 粉末微粒子と Li_2CO_3 粉末微粒子が覆うような状態とし、これを空气中 750°C で5時間焼成し、 LiCoO_2 粒子表面に $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の層が形成された平均粒径 $3.8\mu\text{m}$ の正極活物質Aを作製した。

【0018】(実施例2) 表面が $\text{NiCo}(\text{OH})_2$ 粉末微粒子と Li_2CO_3 粉末微粒子に覆われた LiCoO_2 粒子の焼成条件を、空气中 750°C で20時間とした以外は上記実施例1と同様にして、平均粒径 $3.8\mu\text{m}$ の正極活物質Bを作製した。

【0019】(比較例1) 炭酸リチウム (Li_2CO_3) 粉末と炭酸コバルト (CoCO_3) 粉末とを $\text{Li}/\text{Co} = 1$ となるように混合した後、これを空气中 900°C で5時間焼成し、これを粉砕することによって平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ の LiCoO_2 粒子を得、これを正極活物質Cとした。

【0020】(比較例2) 硝酸ニッケル ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) と硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の混合水溶液 ($\text{Ni}/\text{Co} = 4$ となるような割合で混合したもの) 中に水酸化ナトリウム水溶液 (1mol/l) を過剰添加し、水酸化ニッケルコバルト ($\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$) の沈殿物を得、これに Li_2CO_3 粉末を混合し、これを空气中 750°C で48時間焼成し、これを粉砕することによって平均粒径 $3.2\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ である正極活物質Dを作製した。

【0021】上記各正極活物質についてそれぞれ粉末X線回折パターンの測定を行ったところ、正極活物質Cでは LiCoO_2 の回折パターンが、正極活物質Dでは $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の回折パターンが得られ、正極活物質Aでは LiCoO_2 の回折パターンと LiCoO_2 の回折パターンの低角度側にこれの10分の1程度の強度の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の回折パターンが得られ、正極活物質Bでは LiCoO_2 の回折パターンと LiCoO_2 の回折ピークの低角度側に幅の広がった Li

$\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の弱い回折パターンが得られた。

【0022】さらに、上記各正極活物質の約 $5.0\mu\text{m}$ の粒子の断面について、それぞれEPMAを用いて元素の分布について測定を行ったところ、正極活物質Cでは、 Co のみが観測され Ni は観測されなかった。正極活物質Dでは、 Co と Ni がほぼ均一に分布しているのが観測された。一方、正極活物質Aでは、 Co は粒子全体に分布していたが、 Ni は粒子表面の近傍においてのみ観測された。また、正極活物質Bでは、 Co は粒子全体に分布しており、 Ni については、活物質Aで観測されたものよりも粒子内部まで Ni の分布が観測された。

【0023】このことから、正極活物質Aは表面に $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の皮膜が形成された LiCoO_2 粒子、正極活物質Bは内部に向かって Ni の割合が減少するが表面は $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ である皮膜が形成された LiCoO_2 粒子、正極活物質Cは LiCoO_2 粒子、正極活物質Dは $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子であると判断した。

【0024】次に、上記各正極活物質を用い正極を作製した。正極は、上記活物質90重量%に対しカーボンブラックを5重量%とポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5重量%とを混合し、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン (NMP) を添加してペーストとし、これを厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔に均一に塗布し、乾燥させた後にロールプレスして作製した。正極活物質Aを用いたものを正極A、正極活物質Bを用いたものを正極B、正極活物質Cを用いたものを正極C、正極活物質Dを用いたものを正極Dとした。

【0025】これら正極の特性を、非水電解液中で炭素負極を対極として調べた。炭素負極としては、鱗片状人造黒鉛とPVdFとを94:6重量比で混合したものにN-メチルピロリドンを加えてペースト状にしたものを、銅箔基体に塗布・乾燥させて作製したものをを用いた。また、非水電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に、 LiPF_6 を1mol/L溶かしたものをを用いた。正極と負極とは十分に離れたためセパレータは用いなかった。

【0026】正極特性は、非水電解液の温度を 25°C と 65°C の一定温度に保った状態で、 2.5V と 4.2V の間で充電と放電を100回繰り返し、初期容量密度と繰り返し後の容量密度を比較することで行った。また、繰り返し充放電を行ったあとの炭素負極上の Co 元素と Ni 元素の含有量についても調べた。繰り返し試験後の炭素負極をDMCで洗浄したのち真空乾燥をし、炭素負極を塩酸中に入れ溶解させた。この水溶液中の Co と Ni の濃度を、ICP-AES発光分析を用いて測定し、 Co 、 Ni 元素の溶解量を求めた。これらの結果を、表1および表2に示す。

【0027】

【表1】

	初期 (mAh/g)	25°C繰り返し後 (mAh/g)	60°C繰り返し後 (mAh/g)
正極A	146	131	115
正極B	149	137	123
正極C	138	118	83
正極D	175	161	142

【表2】

温度	元素含有量 (ppm)			
	25°C		60度C	
元素成分	Co	Ni	Co	Ni
正極A	0.016	0.001	0.037	0.001
正極B	0.012	0.000	0.029	0.002
正極C	0.029	0.000	0.107	0.000
正極D	0.009	0.001	0.014	0.001

【0028】初期放電容量は、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ で被覆することにより大きくなった。これは、被覆材の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ もリチウム二次電池の正極活物質として機能し、かつ、 LiCoO_2 よりも高い放電容量を有しているためである。繰り返し使用特性は、被覆を施すことにより向上しており、その効果は高温での使用において特に顕著である。これは、負極上のCo濃度と相関関係があり、負極上のCo濃度が高くなる程、繰り返し使用特性は低下している。このことより、正極活物質より溶解したCoが、負極上に析出することによって、繰り返し使用特性が低下したと考えられる。正極活物質A、Bでは、このCo量が減少しており、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ で被覆することにより、Coの溶解が抑制されている。

【0029】また、正極活物質Aよりも顕著な傾斜構造を有している正極活物質Bの方が性能に優れていることが分かった。また、被覆量を多くすると性能は向上するが、活物質の熱安定性が低下するため、被覆量は、Li

CoO₂ と $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ の総モル数に対して $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ のモル比が1～40%が望ましい。

【0030】すなわち、表面にリチウム-ニッケルコバルト複合酸化物の皮膜が形成されたリチウム-コバルト複合酸化物粒子を正極活物質として用いた本発明の正極では、いずれも従来のリチウム-コバルト複合酸化物粒子を正極活物質として用いた正極よりもサイクル特性が向上している事がわかる。また、いわゆる傾斜構造を有している正極活物質Bを用いたものの方がサイクル特性が向上している事がわかる。さらに、本発明の正極では、従来のものに比べCoの溶出が低減されていることがわかる。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、繰り返し使用による容量低下が少なく、かつ容量密度の大きいリチウム二次電池の製造が可能となる。